

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-172594

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl.

C08L 23/04
C08F 4/654
C08F210/02

(21)Application number : 04-350997

(71)Applicant : NIPPON PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.12.1992

(72)Inventor : MORIMOTO TOSHIFUMI
IKEGAMI NOBORU
KUBO KUNIMICHI

(54) POLYETHYLENE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in melt elasticity, flow properties, etc., also excellent in especially mechanical properties at low temperatures and suitable for the production of, e.g. a large blow molding.

CONSTITUTION: The composition comprises 1-50wt.% high-molecular-weight ethylene (co)polymer (A) of an intrinsic viscosity $[\eta]$ 1, of 9-45dl/g and a density d_2 of 0.890-0.935g/cm³ and 99-50wt.% low-molecular-weight ethylene (co)polymer (B) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ 2, of 0.3-3.0dl/g and a density d_2 of 0.890-0.98g/cm³ and having a ratio S (Ib/Ia) equal to or smaller than that calculated according to formula I wherein Ia is the area under an elution temperature vs. elution amount curve as determined by the continuous temperature-rise elution fractionation method at an elution temperature of 90° C, and Ib is the area over this curve at an elution temperature of 25-90° C, and having an ortho-dichlorobenzene-solubles W (wt.%) below W1 as determined from formula II and has an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1-10dl/g, a density d of 0.890-0.970 and an N-value as determined from formula III of 1.7-3.0.

$$S_1 = 20 \eta_1 \cdot \exp [-50(d_2 - 0.890)]$$

I

$$W_1 = 100 \eta_2 \cdot \exp [-50 \eta_2 \cdot (d_2 - 0.900)]$$

II

$$N = \frac{1}{[\eta]} = \frac{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}$$

III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3372074

[Date of registration] 22.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-06659

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 18.04.2002

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (I) The amount of giant molecules with which are satisfied of following (a) and (b) An ethylene homopolymer or 1 - 50 % of the weight of ethylene and alpha olefin copolymers, (a) Limiting viscosity $\eta = 9 - 45$ dl/g (eta 1) (b) A consistency (d1) $0.890 - 0.935$ g/cm³ And (II) following (c) - (f) The ethylene homopolymer of the low molecular weight to satisfy Or it sets on the elution temperature-elution volume curve by ethylene and 99 - 50 % of the weight (c) limiting viscosity [of alpha olefin copolymers] (eta 2) $0.3 - 3.0$ dl/g (d) consistency (d2) $0.890 - 0.980$ g/cm³(e) continuation temperature up elution separation method. the ratio of this area Ib with an elution temperature of 25-90 degrees C to the area Ia under a curve with a elution temperature of 90 degrees C or more - less than [S1] by which S (Ib/Ia) is calculated from a degree type, and $S = 1 - 20\eta^2 - 1 - \exp [-50(d2 - 0.900)]$

(f) 25 degree-C orthochromatic dichlorobenzene extractives Less than [W1], $W1 = 100\eta^2 - 0.5\exp[-50\eta^2(0.5(d2 - 0.900))]$ by which W % of the weight is calculated from a degree type since — the polyethylene constituent whose N values by which the limiting viscosity (eta) of this mixture is calculated from $1 - 10$ dl/g, a consistency (d) $0.890 - 0.970$ g/cm³, and the one number of degree types it is the becoming mixture and are 1.7-3.0.

[Equation 1]

$$N - \text{値} = \frac{\log(\dot{\gamma}_{150} / \dot{\gamma}_{20})}{\log(\tau_{150} / \tau_{20})}$$

[ここで、 $\dot{\gamma}$: 見かけの剪断速度 (sec⁻¹ @210°C) 、 τ : 見かけの剪断応力 (dyne/cm² @210°C) ; 添字 20、150 はそれぞれ試験圧力 20 kg/cm²、 150 kg/cm²を示す。]

[Claim 2] The polyethylene constituent according to claim 1 characterized by manufacturing the ethylene homopolymer of said amount of giant molecules or ethylene and an alpha olefin copolymer and/or the ethylene homopolymer of low molecular weight, or ethylene and an alpha olefin copolymer with the Ziegler type catalyst containing a magnesium halide compound of high activity.

[Claim 3] The polyethylene constituent according to claim 1 or 2 characterized by the ethylene and the alpha olefin copolymer of said amount of giant molecules, and the ethylene and the alpha olefin copolymer of low molecular weight consisting of a copolymer of ethylene and the alpha olefin of carbon numbers 3-18.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is excellent in melting elasticity (a melt tension, die swell ratio, etc.), flowability, mechanical characteristics (working characteristic etc.) (shock resistance, tensile strength, etc.), etc., is excellent in especially the mechanical property at the time of low temperature about the very large polyethylene constituent of a molecular weight distribution, and relates to the polyethylene constituent suitable for extrusion-molding articles, such as large-sized blow molding articles, such as a gas tank, and a diameter pipe of macrostomia, etc. from the place where a melt tension and a die swell ratio are large.

[0002]

[Description of the Prior Art] the approach of making large the molecular weight distribution of ethylene and an alpha olefin copolymer in order to improve flowability conventionally is reported — **** (for example, JP,57-21409,A, JP,63-47741,B, etc.) — melting elasticity, a mechanical property, especially the mechanical property at the time of low temperature do not improve only by only making molecular weight distribution large in this way, but it falls rather sharply. Moreover, about amelioration of a mechanical property and flowability, whenever [short-chain branch / of the amount component of giant molecules of the ethylene and the alpha olefin copolymer which consists of an amount component of giant molecules and a low molecular weight constituent] is specified, and many short-chain branches are introduced into the amount component of giant molecules, and the attempt which improves a mechanical property and not only a fluidity but environmental-stress-cracking-proof nature (ESCR) is made (JP,54-100444,A, JP,64-7096,B). However, in these, a mechanical property, especially the mechanical property or melting elasticity at the time of low temperature may not be satisfied. Furthermore, it sets to JP,2-305811,A, Although it is the purpose which improves shock resistance, ESCR, and pinch-off welding nature and the method of specifying a catalyst and the polymerization conditions of a two-step polymerization is proposed, this approach is insufficient for improving a mechanical property, especially the mechanical property at the time of low temperature, although some amelioration is found in respect of ESCR or melting elasticity. In addition, the three-step polymerization method is proposed as an approach of the things (JP,59-89341,A, JP,60-20946,A, etc.) which improved drawdown-proof nature, a die swell ratio, and ESCR being indicated as a polyethylene constituent for blow molding, and improving the fault of a two-step polymerization method (JP,59-10724,B, JP,62-25105,A, 62-25106, 62-25107, 62-25108, 62-25109 official report, etc.). In these, said melting elasticity and flowability are still inadequate, and an improvement is not especially found by the mechanical property at the time of low temperature.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention takes an example by the above-mentioned point. Melting elasticity (a melt tension, die swell ratio, etc.), It excels in the balance of various physical properties (shock resistance, tensile strength, etc.), such as flowability and mechanical characteristics (working characteristic etc.). It is the very large polyethylene constituent of a molecular weight distribution, and excels especially in the mechanical property at the time of low temperature. Since a melt tension and the die swell ratio are large, It aims at offering the polyethylene constituent suitable for extrusion-molding articles, such as large-sized blow molding articles, such as a gas tank, and a diameter pipe of macrostomia, etc.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly along with the above-mentioned purpose, this invention persons The specific amount component of macromolecules, By blending the low molecular weight constituent which the short-chain branch distribution between molecules becomes from the ethylene homopolymer with which very large specific ethylene and alpha olefin copolymer, or short-chain branch does not exist It found out that the polyethylene constituent which was excellent in the balance of various physical properties, such as melting elasticity, flowability, and a mechanical property, and was excellent in especially the mechanical property at the time of low temperature was obtained, and this invention was reached. That is, this invention is the ethylene homopolymer of the amount of giant molecules with which are satisfied of (I) following (a) and (b). Ethylene and 1 - 50 % of the weight of or alpha olefin copolymers, (a) Limiting viscosity $9 - 45 \text{ dl/g}$ (η_1) (b) A consistency (d_1) $0.890 - 0.935 \text{ g/cm}^3$ and (II) following (c) - (f) ethylene homopolymer of the low molecular weight to satisfy Or it sets on the elution temperature-elution volume curve by ethylene and 99 - 50 % of the weight (c) limiting viscosity [of alpha olefin copolymers] (η_2) $0.3 - 3.0 \text{ dl/g}$ (d) consistency (d_2) $0.890 - 0.980 \text{ g/cm}^3$ (e) continuation temperature up elution separation method. the ratio of this area Ib with an elution temperature of 25-90 degrees C to the area Ia under a curve with a elution temperature of 90 degrees C or more — less than [S1] by which S

(Ib/Ia) is calculated from a degree type, and $S = 1 - 20\eta_2 - 1 - \exp[-50(d_2 - 0.900)]$

(f) 25 degree-C orthochromatic dichlorobenzene extractives W1 by which W % of the weight is calculated from a degree type The following, $W1 = 100\eta_2 - 0.5\exp[-50\eta_2 \cdot 0.5(d_2 - 0.900)]$

since — the polyethylene constituent whose N values by which the limiting viscosity (η) of this mixture is calculated from 1 – 10 dl/g, a consistency (d) 0.890 – 0.970 g/cm³, and the two number of degree types it is the becoming mixture and are 1.7–3.0 is offered.

[0005]

[Equation 2]

$$N - \text{値} = \frac{\log(\dot{\gamma}_{150} / \dot{\gamma}_{20})}{\log(\tau_{150} / \tau_{20})}$$

[ここで、 $\dot{\gamma}$: 見かけの剪断速度 (sec⁻¹ @210℃)、 τ : 見かけの剪断応力

(dyne/cm² @210℃) ; 添字 20、150 はそれぞれ試験圧力 20 kg/cm²、150

kg/cm²を示す。]

[0006] The contents of this invention are explained in full detail below. The amount component of giant molecules of this invention (I), It is an ethylene homopolymer, or ethylene and an alpha olefin copolymer, and as an alpha olefin of this copolymer, the thing of carbon numbers 3–18 is used, and especially the thing of carbon numbers 4–10 is desirable from the point of a mechanical property. Specifically, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, etc. are mentioned. In addition, even if it uses together two or more sorts of alpha olefins, they do not interfere. The ethylene homopolymer, or the ethylene and the alpha olefin copolymer which is the above-mentioned amount component of giant molecules (I), (a) limiting viscosity (η_1) is 9.0 – 45 dl/g. It is 10 – 40 dl/g preferably, It is 12 – 40 dl/g still more preferably. The thing of the range is used. η_1 is 9.0 dl/g. In the following, the melting elasticity and the mechanical property of a constituent which were acquired fall, and they are 45 dl/g. If it exceeds Fabrication nature, such as a surface dry area of mold goods and generating of a fish eye, falls., moreover, the (b) consistency (d1) of a component (I) and the range of 0.890 – 0.935 g/cm³ — 0.890 – 0.930 g/cm³ is used preferably. Since d1 becomes a cause with solid one of the constituent obtained in the top where manufacture is difficult, as for a less than three 0.890 g/cm thing, it is not desirable. On the other hand, when d1 exceeds 0.935 g/cm³, since the mechanical property of a constituent, especially the mechanical property at the time of low temperature fall, it is not desirable.

[0007] The component (II) which is a low molecular weight constituent of this invention is an ethylene homopolymer, or ethylene and an alpha olefin copolymer. as the alpha olefin of ethylene and an alpha olefin copolymer The thing of carbon numbers 3–18 is used like the case of a component (I), and they are carbon numbers 4–10 preferably. especially — said — the same — 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, etc. are desirable in respect of a mechanical property etc. In addition, even if it uses together two or more sorts of alpha olefins, they do not interfere. (c) limiting viscosity (η_2) of the above-mentioned component (II) is 0.3 – 3.0 dl/g. It is the range and is 0.6 – 3.0 dl/g preferably. It is the range. η_2 is 0.3 dl/g. In the following, the mechanical property of the obtained constituent, especially the mechanical property at the time of low temperature fall, and, on the other hand, they are 3.0 dl/g. If it exceeds, since the flowability will fall, neither is desirable. Moreover, as for the (d) consistency (d2) of a component (II), the range of 0.890 – 0.980 g/cm³ and the range which is 0.900 – 0.976 g/cm³ preferably are used. Since manufacture becomes a cause with solid one of the constituent obtained in the difficult top, as for a less than three 0.890 g/cm thing, d2 is not desirable. When exceeding another side 0.980 g/cm³, in order for the mechanical property of the constituent with which it manufacture is not only difficult, but was obtained to fall, similarly it is not desirable.

[0008] Although a component is dissolved at low temperature into a solvent whenever [high branching / whose conditions of the above (e) about the component (II) used by this invention contain many short-chain branches], if a component is not an elevated temperature, it will specify branching distribution quantitatively whenever [little low branching / of short-chain branch] using the property which is not dissolved in a solvent. Namely, the melting temperature to a solvent to branching distribution Continuation temperature up elution separation method of and others to measure L.Wild () [Temperature Rising Elution Fractionation(TREF);Journal of Polymer Science:Polymer] In Physics Edition, Vol.20, and the elution temperature-elution volume curve by 441–455 (1982) It must be required between the area Ia under a curve with an elution temperature of 90 degrees C or more, and this area Ib with an elution temperature of 25–90 degrees C to materialize specific relation, and the value of surface ratio $S = I_b / I_a$ shown in the mimetic diagram of drawing_1 in this invention must be less than [S1] which is called for from a degree type. $S1 = 20\eta_2 - 1 - \exp[-50(d_2 - 0.900)]$

If the value of S exceeds S1 As a result of branching distribution approaching homogeneity mostly, a component will decrease relatively whenever [very effective high branching] to a mechanical property, especially the mechanical property at the time of low temperature, and it is not desirable..

[0009] Elution temperature is too low, and (f) 25-degree-C orthochromatic dichlorobenzene extractives of the component (II) used by this invention express the amount of the component which has very a lot of branching to extent by which a quantum must have been carried out in the above-mentioned continuation temperature up elution

separation method, and need to be a specific value corresponding to limiting viscosity and a consistency to it. However, this also shows existence of the low molecular weight constituent which is not useful again, and this low molecular weight constituent needs to eliminate as much as possible. For that, they are these extractives. W % of the weight must be less than [$W1$] which is called for from a degree type. It is less than [$W2$] preferably.

$$W1 = 100\eta^{2-0.5} \exp[-50\eta^{20.5}(d2-0.900)]$$

$$W2 = 90\eta^{2-0.5} \exp[-50\eta^{20.5}(d2-0.900)]$$

The value of W is more than in $W1$. Out of the component which has very a lot of branching, it is shown that the low molecular weight constituent which is not useful exists, and a mechanical property, especially the mechanical property at the time of low temperature will fall.

[0010] The blending ratio of coal of the component (I) and component (II) in this invention is (Component I) 1–50 % of the weight and component (II) 99–50 % of the weight. About especially large-sized blow molding articles, such as a gas tank, 30–50 % of the weight and 70–50 % of the weight are desirable respectively. Since flowability falls when melting elasticity and a mechanical property, especially the mechanical property at the time of low temperature fall at less than 1 % of the weight and the amount of a component (I), on the other hand, exceeds 50 % of the weight, neither is desirable.

[0011] Polyethylene constituent of this invention, Although obtained by combination of (I) and (II) both components as mentioned above There must be description of the constituent after combination in the specific range, namely, the limiting viscosity (η) of a polyethylene constituent — 1–10 dl/g It is desirable — 1.5–9 dl/g it is . η is 1 dl/g. In the following, melt viscosity and a mechanical property, especially the mechanical property at the time of low temperature fall, On the other hand, it is 10 dl/g. Since flowability falls when exceeding, neither is desirable.

Moreover, consistency of a polyethylene constituent (d) It is 0.890–0.970 g/cm³, and is 0.900–0.970 g/cm³ preferably. When d becomes a cause with solid one of this constituent in the top where manufacture is difficult in less than three 0.890 g/cm³ and exceeds 0.970 g/cm³, a mechanical property falls. furthermore, the N values of a polyethylene constituent are 1.7–3.0 — required — desirable — It is 1.7–2.8. High-velocity-forming nature falls [an N value] less than by 1.7, and when exceeding 3.0, it becomes easy to produce melt fracture.

[0012] There is especially no limit about the approach of manufacturing the polyethylene constituent of this invention. For example, after manufacturing a component (I) and a component (II) independently by the one-step polymerization, respectively Both may be mixed by the well-known approach, or you may manufacture with a well-known polymerization method by two steps or the multistage polymerization beyond it. When manufacturing by the former mixing, well-known approaches, such as the approach of kneading with one shaft, a twin screw extruder, or a Banbury mixer or solution alligation, can be used. With the approach by the latter multistage polymerization, two or more reactors are used, for example, the reactor of the 1st step is held on the polymerization conditions of the polymer of the amount of macromolecules equivalent to a component (I), It is the approach of holding the reactor of the 2nd step on the polymerization conditions of the low-molecular-weight polymer of a component (II), circulating continuously the polymer generated in the 1st step to the 2nd step, and manufacturing a polyethylene constituent. However, (I) and (II) each component may be manufactured in which reactor, Especially manufacture sequence and a number of stages are not limited. the above — in any case, especially a limit is not about a reaction format, and it can use various kinds of approaches, such as slurry method, a gaseous-phase method, a solution method, and the high-pressure ion method. Moreover, there is also no polymerization catalyst, for example, all can use [a Ziegler type catalyst the Philips mold catalyst, the Kaminsky mold catalyst, etc.] especially a limit.

[0013] As a catalyst, especially a desirable thing is the Ziegler type catalyst of high activity supported by the solid support, and gives the detail below. A high activity Ziegler type catalyst Magnesium, such as a minerals solid support, for example, metal magnesium, a magnesium hydroxide, a magnesium carbonate, a magnesium oxide, various aluminas, a silica, a silica alumina, and a magnesium chloride, Silicon, aluminum, the double salt containing the element chosen from calcium, A multiple oxide, a water carbonate, a water silicate, etc. further these minerals solid supports An oxygenated compound, To minerals solid supports, such as a thing made to process or react by the sulphur-containing compound, the hydrocarbon, and the halogen content matter The halogenide of metals, such as a transition-metals compound, for example, titanium, vanadium, a zirconium, and chromium, The thing which made the alkoxy halogenide, the oxide, the halogenation oxide, etc. support is used as a solid-state component. It is ** to this. I–IV The organic compound of a group metal, the thing which combined zinc or the organometallic compound of aluminum preferably, Or it is what these were further contacted to the alpha olefin and pretreated them. Usually, catalytic activity A 50g-polymer / g-catalyst, and hr-kg/cm²-olefin ** Above, They are — polymer / g-catalyst, and hr-kg/cm²-olefin ** 100g preferably. It is the above thing. Also in more than, especially the Ziegler type catalyst containing magnesium halide of high activity is desirable.

[0014] They are quantity, inside, and low density polyethylene in the range which does not deviate from the summary of this invention in the polyethylene constituent of this invention, Straight chain-like low density polyethylene, Well-known additives, such as anti-oxidants, such as other olefin system polymers, such as super-low density polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate copolymer, an ethylene-ethyl methacrylate copolymer, and polypropylene, and rubber, or an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, lubricant, an antistatic agent, an antiblocking agent, processing aid, and a color pigment, can be blended and used.

[0015]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail, this invention is not limited to them. First, the examining method used by this invention is shown.

(1) [η] was measured in 135 degrees-C decalin solution of limiting viscosity.

(2) It measured with the density gradient tube method (23 degrees C) by convention of a consistency JIS K6760.

(3) Continuation temperature up elution separation method (TREF)

the aforementioned passage — L.Wild ** — the approach was followed.

(4) Surface ratio by continuation temperature up elution separation method (S)

The above and the passage of drawing 1.

(5) 25 degree-C orthochromatic dichlorobenzene extractives (W)

Sample 0.5g 20ml Orthochromatic dichlorobenzene (ODCB) It cools to 25 degrees C in 2 hours after heating at 135 degrees C to inside for 2 hours and dissolving a sample completely. This solution is filtered after neglect and with the filter made from Teflon at 25 degrees C overnight, filtrate is extracted, the absorption to wave number 2950cm⁻¹ of the unsymmetrical stretching vibration of methylene is measured with an infrared spectrophotometer, and the quantum of the sample concentration in filtrate is carried out by the calibration curve beforehand created from this result.

(6) Use an N value quantity-ized type flow tester (Shimadzu make), and it is 2mm phix40mm at the resin temperature of 210 degrees C. It extrudes from a die, It asks for the shear rate of appearance with a lower order test pressure [of 20kg/cm²], and a high order test pressure of 150kg/cm², and computes with the-three number of degree types.

[Equation 3]

$$N - \text{値} = \frac{\log(\dot{\gamma}_{150} / \dot{\gamma}_{20})}{\log(\tau_{150} / \tau_{20})}$$

[ここで、 $\dot{\gamma}$: 見かけの剪断速度 (sec⁻¹ @210℃) 、 τ : 見かけの剪断応力

(dyne/cm² @210℃) ; 添字 20、150 はそれぞれ試験圧力 20 kg/cm²、150

kg/cm²を示す。]

(7) High load melt flow rate (HLMFR)

It measures based on JIS K6760. (Measurement temperature of 190 degrees C, 21.6kg of loads)

(8) **** yield strength (YTS)

It is based on a convention of JIS K6760. (Speed-of-testing 50 mm/min, test piece thickness of 2mm)

(9) **** impact resistance value (TIS)

It measures based on ASTM D1822. (Test piece thickness of 1.5mm)

(10) Izod impact value (IIS)

Based on JIS K7110, it measured by the approach of the following [-40 degrees C]. By a sample to the press, it is the thickness of 3mm. A sheet is produced. The configuration of a test piece is set to No. 2 A. After performing each adjustment of a sample at 23 degrees C and 50% of humidity for 88 hours After holding for about 3 hours all over the cool room by which temperature control was further carried out to -40 degrees C, it measures at -40 degrees C in a cool room., Five test pieces are produced, respectively and use the average of five measurement.

(11) Melt tension (MT)

It measures with the melt tension circuit tester of Make [machine / Oriental energy]. (Measurement temperature of 190 degrees C) (12) die swell ratios (DSR)

A sample is extruded at the temperature of 210 degrees C using a quantity-ized type flow tester, and it asks for the ratio of the path of a strand, and the bore of a die. The shear rate measured with the extrusion rate equivalent to 100sec⁻¹.

(13) Environmental-stress-cracking-proof nature (ESCR)

The value of F50 of the constant strain ESCR by JIS K6760 is calculated.

[0016] solid-state catalyst which supported the titanium tetrachloride to the solid support which uses the churning mold reactor of examples 1-8 and 50I. of the <examples 1-8 of comparison> [manufacture of amount polymer of macromolecules] content volume, and uses anhydrous salt-ized magnesium as one component the co-catalyst of triethylaluminum (TEA) is used — the one-step polymerization was performed on the polymerization conditions shown in Table 1 under N2 ambient atmosphere, and the amount polymer A1 of macromolecules - A4 were manufactured. The physical properties of the collected polymerization product are shown in Table 1. Although A1 and A2 satisfy the criteria of this invention among the above-mentioned polymers, it separates from A3 and A4 from the criteria of this invention in respect of limiting viscosity and a consistency, respectively.

[manufacture of a low-molecular-weight polymer] — the catalyst of the same reactor as the case of the above-mentioned amount polymer of macromolecules and a same system is used — the one-step polymerization was performed on the polymerization conditions shown in Table 2 under N2 ambient atmosphere, and the low-molecular-weight polymer B1 - B5 were manufactured. The physical properties of the collected polymerization product are shown in Table 2. Although B1, B-2, and B5 satisfy the criteria of this invention among the above-mentioned polymers, the value of W and S separates from B3 and B4 from the criteria of this invention, respectively.

[Preparation of a constituent] Using said polymer, the polyethylene constituent was prepared on the following blend conditions with solution alligation, the example and the example of a comparison were presented, and the result of having evaluated the physical properties was shown in Table 6 from Table 3.

<Blend conditions> Ambient atmosphere : N₂ ** Intermediation : Xylene (4.5l.)

The amount of samples : A total of 200g ** Whenever : 200-degree-C o'clock Between : 2 hour deposit solvent: - 20-degree-C methanol (8l.)

washing solvent: — hexane ** ** : until a xylene smell is lost — ** ** : from a room temperature up to 110 degrees C — polymer recovery: — about 100% [0017]

[Table 1]

1 段重合 (1)

項 目	単 位	高 分 子 量 成 分 A			
		A1	A2	A3	A4
(条 件)					
重合溶媒量	l	30	30	30	30
溶媒の種類	—	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン
エチレン量	—	← 重合圧力を保持 →			
コモノマー量	g	600	800	1200	0
コモノマー種類	—	ブテン-1	ヘキセン-1	ブテン-1	—
水素量 (初期圧力)	kg/cm ² G	0	0	0	0
固体触媒量	g	0.3	0.3	0.2	0.2
助触媒 (TEA) 量	mmol	18	18	18	18
重合温度	°C	50	40	75	85
重合圧力	kg/cm ² G	8	8	8	8
重合時間	hr	1	1	1	1
生成量	kg	4.0	3.8	4.1	3.6
(物 性)					
極限粘度	η_1 dl/g	19	23	8	9
密度	d_1 g/cm ³	0.924	0.920	0.920	0.938

[0018]

[Table 2]

1 段重合 (2)

項 目	単 位	低 分 子 量 成 分 B				
		B1	B2	B3	B4	B5
(条 件)						
重合溶媒量	l	30	30	30	30	30
溶媒の種類	—	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン	シクロヘキサン	ヘキサン
エチレン量	—	← 重合圧力を保持 →				
モノマー量	g	200	1600	1900	1200	1600
モノマー種類	—	ブテン-1	ブテン-1	ブテン-1	ブテン-1	ヘキセン-1
水素量 (初期圧力)	kg/cm ² G	3.1	2.0	2.1	1.4	2.0
固体触媒量	g	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
助触媒 (TEA) 量	mmol	18	18	18	15	18
重合温度	℃	80	60	60	170	70
重合圧力	kg/cm ² G	8	7	7	20	7
重合時間	hr	1	1	1	1	1
生成量	kg	4.0	3.6	3.8	3.6	3.7
(物 性)						
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.957	0.919	0.919	0.919	0.923
TREF 面積比 S	—	0.69	4.4	4.1	6.7	2.6
S ₁ (計算値)	—	0.83	5.5	5.5	5.5	4.5
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	1.03	14.7	30.3	3.0	11.1
W ₁ (計算値)	wt%	2.90	27.5	27.5	27.5	21.7

[0019]

[Table 3]

1 段重合ブレンド品の物性 (1)

項 目	単 位	実 施 例			
		1	2	3	4
<高分子量成分A>					
Aの種類	—	A1	A1	A1	A2
極限粘度 η_1	dl/g	19	19	19	23
密度 d_1	g/cm ³	0.924	0.924	0.924	0.920
組成比 x_1	wt%	15	16	12	15
<低分子量成分B>					
Bの種類	—	B1	B2	B5	B1
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.957	0.919	0.923	0.957
組成比 x_2	wt%	85	84	88	85
TREF 面積比 S	—	0.69	4.4	2.6	0.69
S ₁ (計算値)	—	0.83	5.5	4.5	0.83
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	1.03	14.7	11.1	1.03
W ₁ (計算値)	wt%	2.90	27.5	21.7	2.90
<ポリエチレン 組成物>					
極限粘度 η	dl/g	4.08	4.23	3.44	4.71
HLMFR	g/10min	6.3	5.9	9.1	2.9
密度 d	g/cm ³	0.952	0.920	0.923	0.951
N-値	—	2.33	2.30	2.28	2.58

引張降伏強さ YTS	kgf/cm ²	280	130	140	280
引張衝撃値 TIS	kgf・cm/cm ²	700	NB*	NB	900
アイゾット衝撃値 IIS (-40℃)	kgf・cm/cm ²	60	NB	NB	95
メルトテンション MT	g	60	58	48	70
グアイセル比 DSR	—	2.0	2.0	2.1	1.9
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)	hr	200	>1000	>1000	500

* NB: 破断せず

[0020]

[Table 4]

1 段重合ブレンド品の物性(2)

項 目	単 位	実 施 例			
		5	6	7	8
<高分子量成分A>					
Aの種類	—	A2	A2	A1	A1
極限粘度 η_1	dl/g	23	23	19	19
密度 d_1	g/cm ³	0.920	0.920	0.924	0.924
組成比 x_1	wt%	10	10	33	40
<低分子量成分B>					
Bの種類	—	B2	B5	B1	B2
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.919	0.923	0.957	0.919
組成比 x_2	wt%	90	90	67	60
TREF 面積比 S	—	4.4	2.6	0.69	4.4
S ₁ (計算値)	—	5.5	4.5	0.83	5.5
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	14.7	11.1	1.03	14.7
W ₁ (計算値)	wt%	27.5	21.7	2.90	27.5
<ポリエチレン 組成物>					
極限粘度 η	dl/g	3.57	3.60	7.25	8.42
HLMFR	g/10min	6.8	6.6	3.8	1.5
密度 d	g/cm ³	0.919	0.923	0.946	0.921
N-値	—	2.54	2.55	2.53	2.60

引張降伏強さ YTS	kgf/cm ²	120	140	230	120
引張衝撃値 TIS	kgf・cm/cm ²	NB	NB	NB	NB
アイソット 衝撃値 IIS (-40℃)	kgf・cm/cm ²	NB	NB	NB	NB
メルトテンション MT	g	55	56	65	75
ダイスウェル 比 DSR	—	2.0	2.0	2.0	1.9
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)	hr	>1000	>1000	>1000	>1000

[0021]

[Table 5]

1 段重合ブレンド品の物性 (3)

項 目	単 位	比 較 例			
		1	2	3	4
<高分子量成分A>					
Aの種類	—	A1	A1	A3	A3
極限粘度 η_1	dl/g	19	19	8	8
密度 d_1	g/cm ³	0.924	0.924	0.920	0.920
組成比 x_1	wt%	16	16	43	43
<低分子量成分B>					
Bの種類	—	B3	B4	B1	B2
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.919	0.919	0.957	0.919
組成比 x_2	wt%	84	84	57	57
TREF 面積比 S	—	4.1	6.7	0.69	4.4
S_1 (計算値)	—	5.5	5.5	0.83	5.5
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	30.3	3.0	1.03	14.7
W_1 (計算値)	wt%	27.5	27.5	2.90	27.5
<ポリエチレン 組成物>					
極限粘度 η	dl/g	4.22	4.23	4.22	4.23
HLMFR	g/10min	6.5	5.8	5.5	5.4
密度 d	g/cm ³	0.920	0.920	0.941	0.919
N-値	—	2.28	2.30	2.03	2.02

引張降伏強さ YTS	kgf/cm ²	120	120	210	110
引張衝撃値 TIS	kgf・cm/cm ²	NB	NB	680	NB
アイソット衝撃値 IIS (-40℃)	kgf・cm/cm ²	36	38	30	50
マルテンション MT	g	42	44	26	24
ダイスケル比 DSR	—	1.9	1.9	1.4	1.4
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)	hr	>1000	>1000	300	>1000

[0022]

[Table 6]

1 段重合ブレンド品の物性 (4)

項 目	単 位	比 較 例			
		5	6	7	8
<高分子量成分A>					
Aの種類	—	A4	A4	A4	A4
極限粘度 η_1	dl/g	9	9	9	9
密度 d_1	g/cm ³	0.938	0.938	0.938	0.938
組成比 x_1	wt%	37	37	70	80
<低分子量成分B>					
Bの種類	—	B1	B2	B1	B2
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.957	0.919	0.957	0.919
組成比 x_2	wt%	63	63	30	20
TREF 面積比 S	—	0.69	4.4	0.69	4.4
S ₁ (計算値)	—	0.83	5.5	0.83	5.5
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	1.03	14.7	1.03	14.7
W ₁ (計算値)	wt%	2.90	27.5	2.90	27.5
<ポリエチレン 組成物>					
極限粘度 η	dl/g	4.20	4.21	6.70	7.50
HLMFR	g/10min	5.2	5.2	0.6	0.2
密度 d	g/cm ³	0.950	0.926	0.944	0.934
N-値	—	2.07	2.06	1.90	1.70

引張降伏強さ YTS	kgf/cm ²	250	140	210	170
引張衝撃値 TIS	kgf・cm/cm ²	640	NB	NB	NB
アイソット 衝撃値 IIS (-40℃)	kgf・cm/cm ²	32	34	60	65
マルテンション MT	g	28	26	35	36
グアイセル 比 DSR	—	1.4	1.4	1.3	1.3
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)	hr	150	>1000	>1000	>1000

[0023] The result evaluated about the following brand among the commercial items aiming at the <examples 9-13 of comparison> large-sized blow molding article was shown in Table 7.

- (1) Show REXX 4551H (Showa Denko K.K.)
- (2) High ZEKUSU 8200B (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.)
- (3) YUKARON HD BZ80 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.)
- (4) TONEN polyethylene B5551 (TONEN Petrochemistry)
- (5) Nova tech BR300 (Mitsubishi Kasei Industry)

[0024]

[Table 7]

市販品の物性

例 項目 銘柄 単位			比較例				
			9	10	11	12	13
			ショウケックス 4551H	ハイゼックス 8200B	エカロン BZ80	東燃ポリ エチレン B5551	パテック BR300
極限粘度	η	dl/g	2.64	3.05	3.47	2.60	2.52
HLMFR		g/10min	4.5	4.4	6.4	4.6	8.2
密度	d	g/cm ³	0.946	0.950	0.950	0.946	0.944
N-値		—	2.34	2.42	2.70	2.32	2.50
引張降伏強さ	YTS	kgf/cm ²	240	250	240	240	220
引張衝撃値	TIS	kgf·cm/cm ²	530	800	660	520	460
アイソット衝撃値 (-40°C)	IIS	kgf·cm/cm ²	36	39	36	35	32
マルチンション	MT	g	36	20	25	39	27
ダイスウェル比	DSR	—	1.7	1.4	1.6	1.7	1.5
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)		hr	80	200	80	80	100

[0025] the churning mold reactor of 70l. of <examples 9 and 10> content volume is used, and the solid-state catalyst which supported the titanium tetrachloride, and the co-catalyst of triethylaluminum are used for the solid support which uses anhydrous salt-ized magnesium as one component — the polymerization conditions of the 1st step shown in Table 6 under N₂ ambient atmosphere performed the polymerization of a low molecular weight constituent continuously. These polymerization objects were continuously introduced into the unconverted-gas separation tub, and the unconverted gas was separated. Then, the polymerization of the amount component of macromolecules was continuously performed on the polymerization conditions of the 2nd step shown in Table 8 using the churning mold reactor of 30l. of content volume. Although the amount of the polymerization product in each stage was calculated from the heat balance, respectively, the total quantity was in agreement with the amount of polymerization products finally collected. About the physical properties of the polymerization product collected from the 1st step and the 2nd step reactor, the measured result was shown in Table 9. Moreover, the physical properties of the amount component of macromolecules generated with the 2nd step reactor were searched for from count.

[0026]

[Table 8]

2 段重合条件 (1)

項 目	単 位	実 施 例	
		9	10
第1段重合（低分子量）			
重合溶媒量	l/hr	70	70
エチレン量	kg/hr	3.0	3.2
モノマー量	l/hr	0.36	0
モノマー種類	—	ブテン-1	—
水素量	Nl/hr	90	70
固体触媒量	g/hr	0.6	0.6
助触媒（TEA）量	mmol/hr	21	21
重合温度	℃	80	80
重合圧力	kg/cm ² G	10	10
重合時間	min	40	40
第2段重合（高分子量）			
エチレン量	kg/hr	1.3	0.9
モノマー量	l/hr	0.03	0.02
モノマー種類	—	ブテン-1	ブテン-1
水素量	Nl/hr	0	0
重合温度	℃	50	50
重合圧力	kg/cm ² G	10	10
重合時間	min	25	25

[0027]

[Table 9]

2 段重合品の物性 (1)

項 目	単 位	実 施 例	
		9	1 0
<低分子量成分 B>			
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	2.0
密度 d_2	g/cm ³	0.956	0.957
組成比 x_2	wt%	85	91
TREF 面積比 S	—	0.39	0.06
S ₁ (計算値)	—	0.87	0.58
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	1.11	0.46
W ₁ (計算値)	wt%	3.08	1.26
<高分子量成分 A>			
極限粘度 η_1	dl/g	20	20
密度 d_1	g/cm ³	0.923	0.923
組成比 x_1	wt%	15	9
<ホリエレン 組成物>			
極限粘度 η	dl/g	4.19	3.62
HLMFR	g/10min	5.8	6.2
密度 d	g/cm ³	0.951	0.954
N-値	—	2.38	2.20
<hr/>			
引張降伏強さ YTS	kgf/cm ²	280	290
引張衝撃値 TIS	kgf・cm/cm ²	720	680
アイソット衝撃値 IIS (-40℃)	kgf・cm/cm ²	70	70
メルトテンション MT	g	65	60
ダイスウェル比 DSR	—	2.0	2.0
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)	hr	250	150

[0028] Polymerization conditions of the 1st step which use the churning mold reactor of 30l. of <examples 11-15> content volume, and are shown in Table 10 under N₂ ambient atmosphere using the same catalyst as examples 9 and 10. The polymerization of the amount component of macromolecules was performed continuously. These polymerization objects were continuously introduced into the unconverted-gas separation tub, and the unconverted gas was separated. Then, the polymerization of a low molecular weight constituent was continuously performed on the polymerization conditions of the 2nd step shown in Table 10 using the churning mold reactor of 70l. of content volume. Although the amount of the polymerization product in each stage was calculated from the heat balance, respectively, the total quantity was in agreement with the amount of polymerization products finally collected. About the physical properties of the polymerization product collected from the 1st step and the 2nd step reactor, the measured result was shown in Table 11. Moreover, the physical properties of the low molecular weight constituent generated with the 2nd step reactor were searched for from count.

[0029]

[Table 10]

2 段重合条件 (2)

項 目	単 位	実 施 例				
		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5
第1段重合 (高分子量)						
重合溶媒量	l/hr	70	70	70	70	70
エチレン量	kg/hr	1.3	1.3	0.9	0.9	2.9
モノマー量	l/hr	0.03	0.03	0.02	0.02	0.10
モノマー種類	—	ブテン-1	ブテン-1	ブテン-1	ブテン-1	ブテン-1
水素量	Nl/hr	0	0	0	0	0
固体触媒量	g/hr	0.6	0.9	0.6	0.9	0.6
助触媒 (TEA) 量	mmol/hr	21	21	21	21	21
重合温度	℃	50	50	50	50	50
重合圧力	kg/cm2G	10	10	10	10	10
重合時間	min	25	25	25	25	25
第2段重合 (低分子量)						
エチレン量	kg/hr	3.0	2.8	3.2	2.8	2.8
モノマー量	l/hr	0.36	3.5	0	3.4	3.5
モノマー種類	—	ブテン-1	ブテン-1	—	ブテン-1	ブテン-1
水素量	Nl/hr	90	50	70	40	50
重合温度	℃	80	65	80	65	65
重合圧力	kg/cm2G	10	10	10	10	10
重合時間	min	40	40	40	40	40

[0030]

[Table 11]

2 段重合品の物性 (2)

項 目	単 位	実 施 例				
		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5
<高分子量成分 A>						
極限粘度 η_1	dl/g	20	20	20	20	20
密度 d_1	g/cm ³	0.923	0.923	0.923	0.923	0.923
組成比 x_1	wt%	15	15	9	9	40
<低分子量成分 B>						
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	2.0	2.0	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.956	0.921	0.957	0.920	0.921
組成比 x_2	wt%	85	85	91	91	60
TREF 面積比 S	—	0.40	2.88	0.07	1.46	2.88
S ₁ (計算値)	—	0.87	5.00	0.58	3.68	5.00
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	1.13	12.7	0.48	9.86	12.7
W ₁ (計算値)	wt%	3.08	24.4	1.26	17.2	24.4
<ポリエチレン 組成物>						
極限粘度 η	dl/g	4.20	4.21	3.64	3.65	8.80
HLMFR	g/10min	5.9	5.7	6.0	5.8	1.4
密度 d	g/cm ³	0.951	0.921	0.954	0.920	0.922
N-値	—	2.39	2.37	2.22	2.20	2.62

引張降伏強さ YTS	kgf/cm ²	280	140	290	130	130
引張衝撃値 TIS	kgf・cm/cm ²	740	NB	700	NB	NB
アイゾット 衝撃値 IIS (-40℃)	kgf・cm/cm ²	70	NB	75	NB	NB
ルトテンション MT	g	66	65	61	60	80
ダイスウェル 比 DSR	—	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9
ESCR (定ひずみ、F ₅₀)	hr	250	>1000	150	>1000	>1000

[0031] Especially important relation was plotted in said each table, and it was shown in drawing 2 - drawing 4.

Compared with the commercial item in which the HLMFR with the same polyethylene constituent of these results to this invention is shown, it is in ** that MT, DSR, and IIS (-40 degrees C) are excellent. Therefore, it turns out that it is the polyethylene constituent which was excellent in melting elasticity, flowability, a mechanical property, etc., and was excellent in especially the mechanical property at the time of low temperature.

[0032]

[Effect of the Invention] The polyethylene constituent of this invention is a very large constituent of molecular weight distribution excellent in the balance of melting elasticity, flowability, a mechanical characteristic, etc., and specifically has the following description.

(1) Excel in the mechanical property at the time of low temperature, such as low-temperature Izod impact value, and cold resistance.

(2) Since it excels in melting elasticity and flowability, such as a melt tension and a die swell ratio, fabrication nature, such as high-velocity-forming nature, is good.

As a result of having the above-mentioned advantage, it is used for various films, a sheet, a pipe, a hollow container,

various covering material, the charge of foam, etc., but since especially melting elasticity is remarkably excellent, it is useful as constituents for large-sized hollow containers, such as a gas tank.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172594

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/04	L C D	7107-4 J		
C 0 8 F 4/654	M F G	9053-4 J		
210/02	M J M	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 17 頁)

(21)出願番号 特願平4-350997

(22)出願日 平成4年(1992)12月4日

(71)出願人 000231682

日本石油化学株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72)発明者 森本 敏文

神奈川県横浜市港南区大久保3-35-2

(72)発明者 池上 昇

神奈川県茅ヶ崎市浜之郷374-8

(72)発明者 久保 国道

東京都目黒区八雲1-7-17

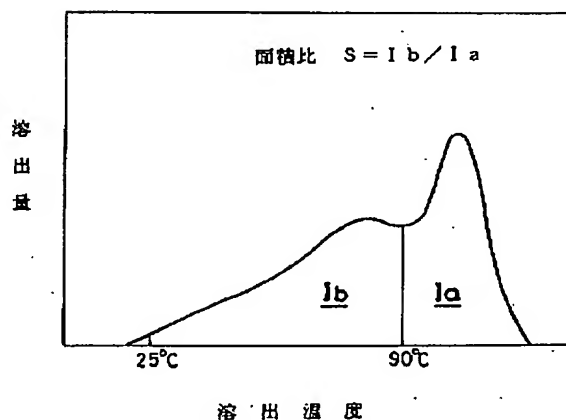
(74)代理人 弁理士 前島 肇

(54)【発明の名称】 ポリエチレン組成物

(57)【要約】

【目的】 分子量分布が広く、熔融弾性、流動特性、機械特性等のバランスに優れ、特に低温時の機械的特性に優れた、大型中空成形品に適するポリエチレン組成物を提供する。

【構成】 連続昇温溶出分別法(TREF)の溶出温度-溶出量曲線における、90℃以上の溶出量に対する90℃以下の溶出量の面積比およびオルソジクロロベンゼン可溶分がそれぞれ特定の関係を満足するエチレン系重合体からなる低分子量成分と、相対的に高分子量のエチレン系重合体とからなる特定のポリエチレン組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 下記(a)および(b)を満足する高分子量のエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体1~50重量%、

(a)極限粘度 (η_1) 9~45 dl/g

(b)密度 (d_1) 0.890~0.935 g/cm³

および(II) 下記(c)~(f)を満足する低分子量のエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体99~50重量%

(c)極限粘度 (η_2) 0.3~3.0 dl/g

(d)密度 (d_2) 0.890~0.980 g/cm³

(e)連続昇温溶出分別法による溶出温度-溶出量曲線に

$$N\text{-値} = \frac{\log(\dot{\gamma}_{150}/\dot{\gamma}_{20})}{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}$$

[ここで、 $\dot{\gamma}$: 見かけの剪断速度 (sec⁻¹ @210℃)、 τ : 見かけの剪断応力

(dyne/cm² @210℃); 添字 20、150 はそれぞれ試験圧力20 kg/cm²、150

kg/cm²を示す。]

【請求項2】 前記高分子量のエチレン単独重合体もしくはエチレン・ α -オレフィン共重合体および/または低分子量のエチレン単独重合体もしくはエチレン・ α -オレフィン共重合体を、ハロゲン化マグネシウム化合物を含む高活性のチグラー系触媒で製造することを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン組成物。

【請求項3】 前記高分子量のエチレン・ α -オレフィン共重合体および低分子量のエチレン・ α -オレフィン共重合体が、エチレンと炭素数3~18の α -オレフィンとの共重合体からなることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエチレン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、溶融弾性（メルトテンション、ダイスウェル比等）、流動特性（加工特性等）、機械特性（耐衝撃性、引張強度等）等に優れ、分子量分布のきわめて広いポリエチレン組成物に関し、特に低温時の機械的特性に優れ、メルトテンション、ダイスウェル比が大ききところから、ガソリタンクなどの大型中空成形品、大口径パイプなどの押出成形品等に適するポリエチレン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、流動特性を改良する目的でエチレン・ α -オレフィン共重合体の分子量分布を広くする方法が報告されている（例えば特開昭57-21409号公報、特公昭63-47741号公報等）が、このように単に分子量分布を広くするのみでは、溶融弾性や機械的特性、特に低温時の機械的特性は改善されず、かえって大幅に低下する。また機械的特性および流動特性の改良については、高分子量成分と低分子量成分とからなる

において、溶出温度90℃以上の曲線下の面積I aに対する溶出温度25~90℃の該面積I bの比S (I b/I a) が次式から計算されるS₁以下、

$$S_1 = 20 \eta_2^{-1} \exp [-50(d_2 - 0.900)]$$

(f) 25℃オルソジクロロベンゼン可溶分 W重量%が次式から計算されるW₁以下、

$$W_1 = 100 \eta_2^{-0.5} \exp [-50 \eta_2^{0.5} (d_2 - 0.900)]$$

からなる混合物であって、かつ該混合物の極限粘度

(η) が1~10 dl/g、密度 (d) 0.890~0.970 g/cm³および次式数1から計算されるN-値が1.7~3.0であるポリエチレン組成物。

【数1】

エチレン・ α -オレフィン共重合体の高分子量成分の短鎖分岐度を特定し、かつ高分子量成分に短鎖分岐を多く導入して、機械的特性、流動性のみならず、耐環境応力亀裂性 (ESCR) も改良する試みがなされている（特開昭54-100444号公報、特公昭64-7096号公報）。しかし、これらにおいても機械的特性、特に低温時の機械的特性や溶融弾性は満足し得るものではない。更に、特開平2-305811号公報においては、耐衝撃性、ESCR、ピンチオフ融着性を改良する目的で、触媒と2段重合の重合条件を特定する方法が提案されているが、この方法では、ESCRや溶融弾性の点で若干の改良がみられるが、機械的特性、特に低温時の機械的特性を改良するには不十分である。その他にも、中空成形用ポリエチレン組成物として、耐ドローダウン性、ダイスウェル比やESCRを改良したもの（特開昭59-89341号、特開昭60-20946号公報等）が開示され、また2段重合法の欠点を改善する方法として3段重合法が提案されている（特公昭59-10724号、特開昭62-25105号、同62-25106号、同62-25107号、同62-25108号、同62-25109号公報等）。これらにおいても、前記溶融弾性や流動特性は未だ不十分であり、特に低温時の機械的特性には改善がみられない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の点に鑑み、溶融弾性（メルトテンション、ダイスウェル比等）、流動特性（加工特性等）、機械特性（耐衝撃性、引張強度等）等の各種物性のバランスに優れ、分子量分布のきわめて広いポリエチレン組成物であって、特に低温時の機械的特性に優れ、メルトテンション、ダイスウェル比

が大きい、ガソリタンクなどの大型中空成形品、大口径パイプなどの押出成形品等に適するポリエチレン組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的に沿って鋭意検討した結果、特定の高分子量成分と、分子間の短鎖分岐分布がきわめて広い特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体または短鎖分岐の存在しないエチレン単独重合体からなる低分子量成分とを配合することにより、熔融弾性、流動特性、機械的特性等の各種物性のバランスに優れ、特に低温時の機械的特性に優れたポリエチレン組成物が得られることを見出して本発明に到達した。すなわち本発明は、

(I) 下記(a)および(b)を満足する高分子量のエチレン単独重合体 またはエチレン・ α -オレフィン共重合体 1~50重量%、

(a) 極限粘度 (η_1) 9~45 dl/g

(b) 密度 (d_1) 0.890~0.935 g/cm³ および

(II) 下記(c)~(f)を満足する低分子量のエチレン単

独重合体 またはエチレン・ α -オレフィン共重合体 99~50重量%

(c) 極限粘度 (η_2) 0.3~3.0 dl/g

(d) 密度 (d_2) 0.890~0.980 g/cm³

(e) 連続昇温溶出分別法による溶出温度-溶出量曲線において、溶出温度90℃以上の曲線下の面積Iaに対する溶出温度25~90℃の該面積Ibの比S (Ib/Ia) が次式から計算される S_1 以下、

$$S_1 = 20 \eta_2^{-1} \exp [-50(d_2 - 0.900)]$$

(f) 25℃オルソジクロロベンゼン可溶分 W重量%が次式から計算される W_1 以下、

$$W_1 = 100 \eta_2^{-0.5} \exp [-50 \eta_2^{0.5} (d_2 - 0.900)]$$

からなる混合物であつて、かつ該混合物の極限粘度

(η) が1~10 dl/g、密度(d) 0.890~0.970 g/cm³および次式数2から計算されるN-値が1.7~3.0であるポリエチレン組成物を提供するものである。

【0005】

【数2】

$$N\text{-値} = \frac{\log(\dot{\gamma}_{150}/\dot{\gamma}_{20})}{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}$$

[ここで、 $\dot{\gamma}$: 見かけの剪断速度 (sec⁻¹ @210℃)、 τ : 見かけの剪断応力

(dyne/cm² @210℃) ; 添字 20、150 はそれぞれ試験圧力20 kg/cm²、150

kg/cm²を示す。]

【0006】以下に本発明の内容を詳述する。本発明の高分子量成分(I)とは、エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体であり、該共重合体の α -オレフィンとしては、炭素数3~18のものが用いられ、特に炭素数4~10のものが機械的特性の点から好ましい。具体的には、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられる。なお α -オレフィンは2種以上併用しても差し支えない。上記高分子量成分(I)であるエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体は、(a)極限粘度

(η_1) が9.0~45 dl/g、好ましくは10~40 dl/g、更に好ましくは12~40 dl/gの範囲のものが用いられる。 η_1 が9.0 dl/g未満では、得られた組成物の熔融弾性および機械的特性が低下し、また45 dl/gを超えると、成形品の表面荒れやフィッシュアイの発生など成形加工性が低下する。また成分(I)の(b)密度(d_1)は、0.890~0.935 g/cm³の範囲、好ましくは0.890~0.930 g/cm³が用いられる。 d_1 が0.890 g/cm³未満のものは製造が困難である上に、得られた組成物のベタつきの原因となるため好ましくない。一方 d_1 が0.935 g/cm³を超えるときは、組成物の機械的特性、特に低温時の機械的特性が低下するため

好ましくない。

【0007】本発明の低分子量成分である成分(II)

は、エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体である。エチレン・ α -オレフィン共重合体の α -オレフィンとしては、成分(I)の場合と同様に炭素数3~18のものが使用され、好ましくは炭素数4~10であり、特に前記同様1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が機械的特性などの点で好ましい。なお α -オレフィンは2種以上併用しても差し支えない。上記成分(II)の(c)極限粘度

(η_2) は0.3~3.0 dl/gの範囲であり、好ましくは0.6~3.0 dl/gの範囲である。 η_2 が0.3 dl/g未満では、得られた組成物の機械的特性、特に低温時の機械的特性が低下し、一方3.0 dl/gを超えると、その流動特性が低下するのでいずれも好ましくない。また成分

(II)の(d)密度(d_2)は、0.890~0.980 g/cm³の範囲、好ましくは0.900~0.976 g/cm³の範囲が用いられる。 d_2 が0.890 g/cm³未満のものは製造が困難である上に、得られた組成物のベタつきの原因となるので好ましくない。他方0.980 g/cm³を超えるときは、製造が困難であるのみならず、得られた組成物の機械的特性が低下するため同様に好ましくない。

【0008】本発明で用いる成分(II)に関する前記(e)の条件は、短鎖分岐を多く含む高分岐度成分は溶剤中へ低温で溶解するが、短鎖分岐の少ない低分岐度成分は高温でなければ溶剤に溶解しない性質を利用して、分岐分布を定量的に規定したものである。すなわち溶剤への溶解温度から分岐分布を測定するL. Wildらの連続昇温溶出分別法(Temperature Rising Elution Fractionation (TREF); Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 20, 441-455(1982))による溶出温度-溶出量曲線において、溶出温度90℃以上の曲線下の面積I_aと溶出温度25~90℃の同面積I_bとの間に特定の関係が成立することが必要であり、本発明においては図1の模式図に示される面積比 $S = I_b / I_a$ の値が次式から求められる S_1 以下でなければならない。

$$S_1 = 20 \eta_2^{-1} \exp [-50(d_2 - 0.900)]$$

Sの値が S_1 を超えると、分岐分布がほぼ均一に近づく結果、機械的特性、特に低温時の機械的特性に対してきわめて有効な高分岐度成分が相対的に減少することとなり好ましくない。

【0009】本発明で使用する成分(II)の(f)25℃オルソジクロロベンゼン可溶分は、溶出温度が低過ぎて上記の連続昇温溶出分別法では定量され得ない程度に、きわめて多量の分岐を有する成分の量を表すもので、極限粘度および密度に対応した特定の値であることが必要である。しかしながら、これはまた有用でない低分子量成分の存在を示すものでもあり、この低分子量成分はできるだけ排除することが必要である。このためには、該可溶分W重量%が次式から求められる W_1 以下でなければならない。好ましくは W_2 以下である。

$$W_1 = 100 \eta_2^{-0.5} \exp [-50 \eta_2^{0.5} (d_2 - 0.900)]$$

$$W_2 = 90 \eta_2^{-0.5} \exp [-50 \eta_2^{0.5} (d_2 - 0.900)]$$

Wの値が W_1 以上では、きわめて多量の分岐を有する成分の外に有用でない低分子量成分が存在することを示しており、機械的特性、特に低温時の機械的特性が低下することになる。

【0010】本発明における成分(I)と成分(II)との配合割合は、成分(I)1~50重量%、成分(II)99~50重量%である。特にガソリタンクなどの大型中空成形品については、それぞれ30~50重量%および70~50重量%が好ましい。成分(I)の量が1重量%未満では熔融弾性および機械的特性、特に低温時の機械的特性が低下し、一方、50重量%を超えるときは流動特性が低下するため、いずれも好ましくない。

【0011】本発明のポリエチレン組成物は、上記のように(I)、(II)両成分の配合により得られるが、配合後の組成物の性状は特定の範囲になければならない。すなわちポリエチレン組成物の極限粘度(η)は1~10dl/gであり、好ましくは1.5~9dl/gである。 η が1dl/g未満では熔融粘度および機械的特性、

特に低温時の機械的特性が低下し、一方、10dl/gを超えるときは流動特性が低下するため、いずれも好ましくない。またポリエチレン組成物の密度(d)は0.890~0.970g/cm³であり、好ましくは0.900~0.970g/cm³である。dが0.890g/cm³未満では製造が困難である上に該組成物のベクトル原因となり、また0.970g/cm³を超えるときは、機械的特性が低下する。更に、ポリエチレン組成物のN-値が1.7~3.0であることが必要であり、好ましくは1.7~2.8である。N-値が1.7未満では高速成形性が低下し、3.0を超えるときはメルトフラクチャーが生じやすくなる。

【0012】本発明のポリエチレン組成物を製造する方法について、特に制限はない。例えば成分(I)および成分(II)をそれぞれ1段重合で単独に製造した後、公知の方法で両者を混合してもよく、または2段もしくはそれ以上の多段重合により、公知の重合方法で製造してもよい。前者の混合により製造する場合には、一軸もしくは二軸押出機またはバンバリーミキサーなどで混練する方法、あるいは溶液混合など公知の方法を使用することができる。後者の多段重合による方法とは、複数個の反応器を使用して、例えば第1段の反応器を成分

(I)に相当する高分子量の重合体の重合条件に保持し、第2段の反応器を成分(II)の低分子量重合体の重合条件に保持して、第1段で生成した重合体を連続的に第2段に流通させポリエチレン組成物を製造する方法である。ただし、(I)、(II)各成分はいずれの反応器において製造されてもよく、製造順序・段数は特に限定されるものではない。上記いずれの場合も、反応形式については特に制限はなく、スラリー法、気相法、溶液法、高圧イオン法など各種の方法を用いることができる。また重合触媒も特に制限はなく、例えばチグラ型触媒、フィリップス型触媒、カミンスキー型触媒などいずれも使用することができる。

【0013】触媒として特に好ましいものは固体担体に担持された高活性のチグラ型触媒であり、以下にその詳細を述べる。高活性チグラ型触媒は、無機質固体担体、例えば金属マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、各種アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、塩化マグネシウム等、またはマグネシウムと、ケイ素、アルミニウム、カルシウムから選ばれる元素とを含む複塩、複酸化物、含水炭酸塩、含水ケイ酸塩等、更にはこれらの無機質固体担体を含酸素化合物、含硫黄化合物、炭化水素、ハロゲン含有物質で処理または反応させたものなどの無機質固体担体に、遷移金属化合物、例えばチタン、バナジウム、ジルコニウム、クロム等の金属のハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、酸化物、ハロゲン化酸化物等を担持させたものを固体成分として用い、これに第1~IV族金属の有機化合物、好ましくは亜鉛またはアルミニウムの有機金属

化合物を組み合わせたもの、あるいはこれらを更に α -オレフィンと接触させて前処理したものなどであり、通常触媒活性が50g-ポリマー/g-触媒 \cdot hr \cdot kg/cm²-オレフィン圧以上、好ましくは100g-ポリマー/g-触媒 \cdot hr \cdot kg/cm²-オレフィン圧以上のものである。以上の中でも、ハロゲン化マグネシウムを含む高活性のチーグラ型触媒が特に好ましい。

【0014】本発明のポリエチレン組成物においては、本発明の要旨を逸脱しない範囲で高・中・低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、ポリプロピレン等の他のオレフィン系重合体、ゴム等または酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、加工助剤、着色顔料等の公知の添加剤を配合して用いることができる。

【0015】

【実施例】次に本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。まず、本発明で使用する試験法を示す。

(1) 極限粘度

135℃デカリン溶液中で $[\eta]$ を測定した。

$$N\text{-値} = \frac{\log(\dot{\gamma}_{150}/\dot{\gamma}_{20})}{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}$$

〔ここで、 $\dot{\gamma}$ ：見かけの剪断速度(sec⁻¹ @210℃)、 τ ：見かけの剪断応力

(dyne/cm² @210℃)；添字 20、150 はそれぞれ試験圧力20kg/cm²、150 kg/cm²を示す。〕

(7) ハイロードメルトフロレート (HLMFR)

JIS K 6760 に準拠して測定。(測定温度190℃、荷重21.6kg)

(8) 引張降伏強さ (YTS)

JIS K 6760 の規定による。(引張速度50mm/min、試験片厚み2mm)

(9) 引張衝撃値 (TIS)

ASTM D 1822 に準拠して測定。(試験片厚み1.5mm)

(10) アイゾット衝撃値 (IIS)

JIS K 7110 に準拠し、-40℃で以下の方法により測定した。試料からプレスにより、厚み3mmのシートを作製する。試験片の形状は2号Aとする。試料の調整はいずれも23℃、湿度50%で88時間行った後、更に-40℃に温度調節された低温室中に約3時間保持した後、低温室内で-40℃で測定する。試験片はそれぞれ5個作製し、5回の測定の平均値を用いる。

(11) メルトテンション (MT)

東洋精機(株)製のメルトテンションテスターにより測

(2) 密度

JIS K 6760 の規定による密度勾配管法(23℃)で測定した。

(3) 連続昇温溶出分別法 (TREF)

前記の通り、L. Wild らの方法に従った。

(4) 連続昇温溶出分別法による面積比 (S)

前記および図1の通り。

(5) 25℃オルソジクロロベンゼン可溶分 (W)

試料 0.5g を20ml のオルソジクロロベンゼン (ODCB) 中において、135℃で2時間加熱し、試料を完全に溶解した後、25℃まで2時間で冷却する。この溶液を25℃で一晩放置後、テフロン製フィルターで濾過して濾液を採取し、赤外分光光度計でメチレンの非対称伸縮振動の波数2950cm⁻¹に対する吸収を測定し、この結果からあらかじめ作成した検量線により濾液中の試料濃度を定量する。

(6) N-値

高化式フローテスター(島津製作所製)を使用し樹脂温度210℃で2mm ϕ ×40mmのダイから押し出し、低位試験圧力20kg/cm²および高位試験圧力150kg/cm²での見かけの剪断速度を求め、次式数3により算出する。

【数3】

定。(測定温度190℃)

(12) ダイスウェル比 (DSR)

高化式フローテスターを用いて温度210℃で試料を押し出し、ストランドの径とダイの内径との比を求める。剪断速度が100sec⁻¹に相当する押し出速度で測定した。

(13) 耐環境応力亀裂性 (ESCR)

JIS K 6760 による定むずみESCRのF₅₀の値を求める。

【0016】<実施例1~8および比較例1~8>

〔高分子量重合体の製造〕内容積50lの撹拌型反応器を使用し、無水塩化マグネシウムを一成分とする固体担体に四塩化チタンを担持した固体触媒とトリエチルアルミニウム (TEA) の助触媒とを用いて、N₂雰囲気下で表1に示す重合条件で1段重合を行い、高分子量重合体A1~A4を製造した。回収した重合生成物の物性を表1に示す。上記重合体のうち、A1およびA2は本発明の基準を満足するが、A3およびA4はそれぞれ極限粘度および密度の点で本発明の基準から外れるものである。

〔低分子量重合体の製造〕 上記高分子量重合体の場合と同様の反応器および同系統の触媒を用いて、 N_2 雰囲気下で表2に示す重合条件で1段重合を行い、低分子量重合体B1～B5を製造した。回収した重合生成物の物性を表2に示す。上記重合体のうち、B1、B2およびB5は本発明の基準を満足するが、B3およびB4はそれぞれWおよびSの値が本発明の基準から外れるものである。

〔組成物の調製〕 前記重合体を用い、溶液混合法により以下のブレンド条件でポリエチレン組成物を調製して、実施例および比較例に供し、その物性を評価した結果を表3から表6に示した。

〈ブレンド条件〉

雰囲気： N_2

溶媒：キシレン（4.5 l）

試料量：合計200g

温度：200℃

時間：2時間

析出溶媒：-20℃メタノール（8 l）

洗浄溶媒：ヘキサン

洗浄：キシレン臭がなくなるまで

乾燥：室温から110℃まで

ポリマー回収率：ほぼ100%

【0017】

【表1】

1 段重合 (1)

項 目	単 位	高 分 子 量 成 分 A			
		A1	A2	A3	A4
(条 件)					
重合溶媒量	l	30	30	30	30
溶媒の種類	—	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン
エチレン量	—	← 重合圧力を保持 →			
コモノマー量	g	600	800	1200	0
コモノマー種類	—	ブテン-1	ヘキセン-1	ブテン-1	—
水素量 (初期圧力)	kg/cm ² G	0	0	0	0
固体触媒量	g	0.3	0.3	0.2	0.2
助触媒 (TEA) 量	mmol	18	18	18	18
重合温度	℃	50	40	75	85
重合圧力	kg/cm ² G	8	8	8	8
重合時間	hr	1	1	1	1
生成量	kg	4.0	3.8	4.1	3.6
(物 性)					
極限粘度	η_i dl/g	19	23	8	9
密度	d_i g/cm ³	0.924	0.920	0.920	0.938

【0018】

【表2】

1 段重合 (2)

項 目	単 位	低 分 子 量 成 分 B				
		B1	B2	B3	B4	B5
(条 件)						
重合溶媒量	1	30	30	30	30	30
溶媒の種類	—	ヘキサ	ヘキサ	ヘキサ	シロヘキサ	ヘキサ
エチレン量	—	← 重 合 圧 力 を 保 持 →				
コモノマー量	g	200	1600	1900	1200	1600
コモノマー種類	—	ブテン-1	ブテン-1	ブテン-1	ブテン-1	ヘキセン-1
水素量 (初期圧力)	kg/cm ² G	3.1	2.0	2.1	1.4	2.0
固体触媒量	g	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
助触媒 (TEA) 量	mmol	18	18	18	15	18
重合温度	℃	80	60	60	170	70
重合圧力	kg/cm ² G	8	7	7	20	7
重合時間	hr	1	1	1	1	1
生成量	kg	4.0	3.6	3.8	3.6	3.7
(物 性)						
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.957	0.919	0.919	0.919	0.923
TREF 面積比 S	—	0.69	4.4	4.1	6.7	2.6
S ₁ (計算値)	—	0.83	5.5	5.5	5.5	4.5
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	1.03	14.7	30.3	3.0	11.1
W ₁ (計算値)	wt%	2.90	27.5	27.5	27.5	21.7

【0019】

【表3】

1 段重合ブレンド品の物性 (1)

項 目	単 位	実 施 例			
		1	2	3	4
<高分子量成分A>					
Aの種類	—	A1	A1	A1	A2
極限粘度 η_1	dl/g	19	19	19	23
密度 d_1	g/cm ³	0.924	0.924	0.924	0.920
組成比 x_1	wt%	15	16	12	15
<低分子量成分B>					
Bの種類	—	B1	B2	B5	B1
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.957	0.919	0.923	0.957
組成比 x_2	wt%	85	84	88	85
TREF 面積比 S	—	0.69	4.4	2.6	0.69
S ₁ (計算値)	—	0.83	5.5	4.5	0.83
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	1.03	14.7	11.1	1.03
W ₁ (計算値)	wt%	2.90	27.5	21.7	2.90
<ポリエチレン 組成物>					
極限粘度 η	dl/g	4.08	4.23	3.44	4.71
HLMFR	g/10min	6.3	5.9	9.1	2.9
密度 d	g/cm ³	0.952	0.920	0.923	0.951
N-値	—	2.33	2.30	2.28	2.58

引張降伏強さ YTS	kgf/cm ²	280	130	140	280
引張衝撃値 TIS	kgf・cm/cm ²	700	NB*	NB	900
アイゾット 衝撃値 IIS (-40℃)	kgf・cm/cm ²	60	NB	NB	95
マルチテンション MT	g	60	58	48	70
ダイスケル 比 DSR	—	2.0	2.0	2.1	1.9
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)	hr	200	>1000	>1000	500

* NB: 破断せず

【表4】

【0020】

1 段重合ブレンド品の物性 (2)

項 目	単 位	実 施 例			
		5	6	7	8
<高分子量成分 A>					
Aの種類	—	A2	A2	A1	A1
極限粘度 η_1	dl/g	23	23	19	19
密度 d_1	g/cm ³	0.920	0.920	0.924	0.924
組成比 x_1	wt%	10	10	33	40
<低分子量成分 B>					
Bの種類	—	B2	B5	B1	B2
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.919	0.923	0.957	0.919
組成比 x_2	wt%	90	90	67	60
TREF 面積比 S	—	4.4	2.6	0.69	4.4
S ₁ (計算値)	—	5.5	4.5	0.83	5.5
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	14.7	11.1	1.03	14.7
W ₁ (計算値)	wt%	27.5	21.7	2.90	27.5
<ポリレフィン 組成物>					
極限粘度 η	dl/g	3.57	3.60	7.25	8.42
HLMFR	g/10min	6.8	6.6	3.8	1.5
密度 d	g/cm ³	0.919	0.923	0.946	0.921
N-値	—	2.54	2.55	2.53	2.60

引張降伏強さ YTS	kgf/cm ²	120	140	230	120
引張衝撃値 TIS	kgf・cm/cm ²	NB	NB	NB	NB
アイソット 衝撃値 IIS (-40℃)	kgf・cm/cm ²	NB	NB	NB	NB
マルチンション MT	g	55	56	65	75
ダイスケル 比 DSR	—	2.0	2.0	2.0	1.9
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)	hr	>1000	>1000	>1000	>1000

【0021】

【表5】

1 段重合ブレンド品の物性 (3)

項 目	単 位	比 較 例			
		1	2	3	4
<高分子量成分A>					
Aの種類	—	A1	A1	A3	A3
極限粘度 η_1	dl/g	19	19	8	8
密度 d_1	g/cm ³	0.924	0.924	0.920	0.920
組成比 x_1	wt%	16	16	43	43
<低分子量成分B>					
Bの種類	—	B3	B4	B1	B2
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.919	0.919	0.957	0.919
組成比 x_2	wt%	84	84	57	57
TREF 面積比 S	—	4.1	6.7	0.69	4.4
S ₁ (計算値)	—	5.5	5.5	0.83	5.5
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	30.3	3.0	1.03	14.7
W ₁ (計算値)	wt%	27.5	27.5	2.90	27.5
<ポリエチレン 組成物>					
極限粘度 η	dl/g	4.22	4.23	4.22	4.23
HLMFR	g/10min	6.5	5.8	5.5	5.4
密度 d	g/cm ³	0.920	0.920	0.941	0.919
N-値	—	2.28	2.30	2.03	2.02
<hr/>					
引張降伏強さ YTS	kgf/cm ²	120	120	210	110
引張衝撃値 TIS	kgf・cm/cm ²	NB	NB	680	NB
アイソット衝撃値 IIS (-40℃)	kgf・cm/cm ²	36	38	30	50
メルトテンション MT	g	42	44	26	24
グアイエル比 DSR	—	1.9	1.9	1.4	1.4
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)	hr	>1000	>1000	300	>1000

【0022】

【表6】

1 段重合ブレンド品の物性 (4)

項 目	単 位	比 較 例			
		5	6	7	8
<高分子量成分A>					
Aの種類	—	A4	A4	A4	A4
極限粘度 η_1	dl/g	9	9	9	9
密度 d_1	g/cm ³	0.938	0.938	0.938	0.938
組成比 x_1	wt%	37	37	70	80
<低分子量成分B>					
Bの種類	—	B1	B2	B1	B2
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d_2	g/cm ³	0.957	0.919	0.957	0.919
組成比 x_2	wt%	63	63	30	20
TREF 面積比 S	—	0.69	4.4	0.69	4.4
S ₁ (計算値)	—	0.83	5.5	0.83	5.5
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	1.03	14.7	1.03	14.7
W ₁ (計算値)	wt%	2.90	27.5	2.90	27.5
<ポリエチレン 組成物>					
極限粘度 η	dl/g	4.20	4.21	6.70	7.50
HLMFR	g/10min	5.2	5.2	0.6	0.2
密度 d	g/cm ³	0.950	0.926	0.944	0.934
N-値	—	2.07	2.06	1.90	1.70

引張降伏強さ YTS	kgf/cm ²	250	140	210	170
引張衝撃値 TIS	kgf・cm/cm ²	640	NB	NB	NB
アイソット衝撃値 IIS (-40℃)	kgf・cm/cm ²	32	34	60	65
マルチンション MT	g	28	26	35	36
ゲイゲル比 DSR	—	1.4	1.4	1.3	1.3
ESCR(定ひずみ, F ₅₀)	hr	150	>1000	>1000	>1000

【0023】<比較例9～13>大型中空成形品を目的とした市販品のうち、下記銘柄について評価した結果を表7に示した。

- (1) ショウレックス 4551H (昭和電工(株))
 (2) ハイゼックス 8200B (三井石油化学工業(株))

- (3) ユカロンHD BZ80 (三菱油化(株))
 (4) 東燃ポリエチレン B5551 (東燃石油化学(株))
 (5) ノバテック BR300 (三菱化成工業(株))

【0024】
 【表7】

市販品の物性

例 項目 銘柄 単位			比較例				
			9	10	11	12	13
			ショウケックス 4551H	ハイゼックス 8200B	エカロン BZ80	東燃ポリ エチレン B5551	ノバテック BR300
極限粘度	η	dl/g	2.64	3.05	3.47	2.60	2.52
HLMFR		g/10min	4.5	4.4	6.4	4.6	8.2
密度	d	g/cm ³	0.946	0.950	0.950	0.946	0.944
N-値		—	2.34	2.42	2.70	2.32	2.50
引張降伏強さ	YTS	kgf/cm ²	240	250	240	240	220
引張衝撃値	TIS	kgf・cm/cm ²	530	800	660	520	460
アイゾット衝撃値 (-40°C)	IIS	kgf・cm/cm ²	36	39	36	35	32
メルトンション	MT	g	36	20	25	39	27
ダイスヘル比	DSR	—	1.7	1.4	1.6	1.7	1.5
ESCR(定ひずみ, F ₅₀)		hr	80	200	80	80	100

【0025】＜実施例9、10＞内容積70lの撹拌型反応器を使用し、無水塩化マグネシウムを一成分とする固体担体に四塩化チタンを担持した固体触媒とトリエチルアルミニウムの助触媒とを用いて、N₂雰囲気下で表6に示す第1段の重合条件により、連続的に低分子量成分の重合を行った。これらの重合物を連続的に未反応ガス分離槽に導入して未反応ガスを分離した。引続き、内容積30lの撹拌型反応器を用いて、表8に示す第2段の重合条件で連続的に高分子量成分の重合を行った。各

段における重合生成物の量をそれぞれ熱収支から計算したが、その合計量は最終的に回収した重合生成物量と一致した。第1段および第2段反応器より回収した重合生成物の物性について、測定した結果を表9に示した。また第2段反応器で生成した高分子量成分の物性は計算より求めた。

【0026】

【表8】

2 段重合条件 (1)

項 目	単 位	実 施 例	
		9	10
第1段重合 (低分子量)			
重合溶媒量	l/hr	70	70
エチレン量	kg/hr	3.0	3.2
モノマー量	l/hr	0.36	0
モノマー種類	—	ブテン-1	—
水素量	Nl/hr	90	70
固体触媒量	g/hr	0.6	0.6
助触媒 (TEA) 量	mmol/hr	21	21
重合温度	℃	80	80
重合圧力	kg/cm ² G	10	10
重合時間	min	40	40
第2段重合 (高分子量)			
エチレン量	kg/hr	1.3	0.9
モノマー量	l/hr	0.03	0.02
モノマー種類	—	ブテン-1	ブテン-1
水素量	Nl/hr	0	0
重合温度	℃	50	50
重合圧力	kg/cm ² G	10	10
重合時間	min	25	25

【0027】

【表9】

2 段重合品の物性 (1)

項 目	単 位	実 施 例		
		9	1 0	
<低分子量成分 B>				
極限粘度 η_2	dl/g	1.4	2.0	
密度 d_2	g/cm ³	0.956	0.957	
組成比 x_2	wt%	85	91	
TREF 面積比 S	—	0.39	0.06	
S ₁ (計算値)	—	0.87	0.58	
25℃ ODCB可溶分 W	wt%	1.11	0.46	
W ₁ (計算値)	wt%	3.08	1.26	
<高分子量成分 A>				
極限粘度 η_1	dl/g	20	20	
密度 d_1	g/cm ³	0.923	0.923	
組成比 x_1	wt%	15	9	
<ポリエチレン 組成物>				
極限粘度 η	dl/g	4.19	3.62	
HLMFR	g/10min	5.8	6.2	
密度 d	g/cm ³	0.951	0.954	
N-値	—	2.38	2.20	
引張降伏強さ YTS		kgf/cm ²	280	290
引張衝撃値 TIS		kgf·cm/cm ²	720	680
アイソット 衝撃値 IIS (-40℃)		kgf·cm/cm ²	70	70
マルチテンション MT		g	65	60
ダイスウェル 比 DSR		—	2.0	2.0
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)		hr	250	150

【0028】<実施例11～15>内容積30lの撹拌型反応器を使用し、実施例9および10と同様の触媒を用いてN₂雰囲気下で、表10に示す第1段の重合条件により、連続的に高分子量成分の重合を行った。これらの重合物を連続的に未反応ガス分離槽に導入して未反応ガスを分離した。引続き、内容積70lの撹拌型反応器を用いて表10に示す第2段の重合条件で連続的に低分子量成分の重合を行った。各段における重合生成物の

量をそれぞれ熱収支から計算したが、その合計量は最終的に回収した重合生成物量と一致した。第1段および第2段反応器より回収した重合生成物の物性について、測定した結果を表11に示した。また第2段反応器で生成した低分子量成分の物性は計算より求めた。

【0029】

【表10】

2 段重合条件 (2)

項 目	単 位	実 施 例				
		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5
第1 段重合 (高分子量)						
重合溶媒量	l/hr	70	70	70	70	70
エチレン量	kg/hr	1.3	1.3	0.9	0.9	2.9
モノマー量	l/hr	0.03	0.03	0.02	0.02	0.10
モノマー種類	—	ブテン-1	ブテン-1	ブテン-1	ブテン-1	ブテン-1
水素量	Nl/hr	0	0	0	0	0
固体触媒量	g/hr	0.6	0.9	0.6	0.9	0.6
助触媒 (TEA) 量	mmol/hr	21	21	21	21	21
重合温度	℃	50	50	50	50	50
重合圧力	kg/cm2G	10	10	10	10	10
重合時間	min	25	25	25	25	25
第2 段重合 (低分子量)						
エチレン量	kg/hr	3.0	2.8	3.2	2.8	2.8
モノマー量	l/hr	0.36	3.5	0	3.4	3.5
モノマー種類	—	ブテン-1	ブテン-1	—	ブテン-1	ブテン-1
水素量	Nl/hr	90	50	70	40	50
重合温度	℃	80	65	80	65	65
重合圧力	kg/cm2G	10	10	10	10	10
重合時間	min	40	40	40	40	40

【0030】

【表11】

2 段重合品の物性 (2)

項 目	単 位	実 施 例				
		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5
<高分子量成分A>						
極限粘度	η_1 dl/g	20	20	20	20	20
密度	d_1 g/cm ³	0.923	0.923	0.923	0.923	0.923
組成比	x_1 wt%	15	15	9	9	40
<低分子量成分B>						
極限粘度	η_2 dl/g	1.4	1.4	2.0	2.0	1.4
密度	d_2 g/cm ³	0.956	0.921	0.957	0.920	0.921
組成比	x_2 wt%	85	85	91	91	60
TREF 面積比	S —	0.40	2.88	0.07	1.46	2.88
S ₁ (計算値)	—	0.87	5.00	0.58	3.68	5.00
25°C ODCB可溶分 W	wt%	1.13	12.7	0.48	9.86	12.7
W ₁ (計算値)	wt%	3.08	24.4	1.26	17.2	24.4
<ポリエチレン 組成物>						
極限粘度	η dl/g	4.20	4.21	3.64	3.65	8.80
HLMFR	g/10min	5.9	5.7	6.0	5.8	1.4
密度	d g/cm ³	0.951	0.921	0.954	0.920	0.922
N-値	—	2.39	2.37	2.22	2.20	2.62

引張降伏強さ	YTS kgf/cm ²	280	140	290	130	130
引張衝撃値	TIS kgf・cm/cm ²	740	NB	700	NB	NB
アイゾット 衝撃値 (-40°C)	IIS kgf・cm/cm ²	70	NB	75	NB	NB
メルトテンション	MT g	66	65	61	60	80
ダイスウェル 比	DSR —	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9
ESCR(定ひずみ、F ₅₀)	hr	250	>1000	150	>1000	>1000

【0031】前記各表の中で特に重要な関係をプロットして図2～図4に示した。これらの結果から、本発明のポリエチレン組成物は、同じHLMFRを示す市販品などに比べて、MT、DSRおよびIIS(-40°C)が優れていることが明かである。従って、熔融弾性、流動特性、機械的特性等に優れ、特に低温時の機械的特性に優れたポリエチレン組成物であることがわかる。

【0032】

【発明の効果】本発明のポリエチレン組成物は、熔融弾性、流動特性、機械特性等のバランスに優れた分子量分布の極めて広い組成物であり、具体的には次の特徴を有

する。

(1) 低温アイゾット衝撃値などの低温時の機械的特性、耐寒性に優れている。

(2) メルトテンション、ダイスウェル比等の熔融弾性および流動特性に優れているため、高速成形性などの成形加工性が良好である。

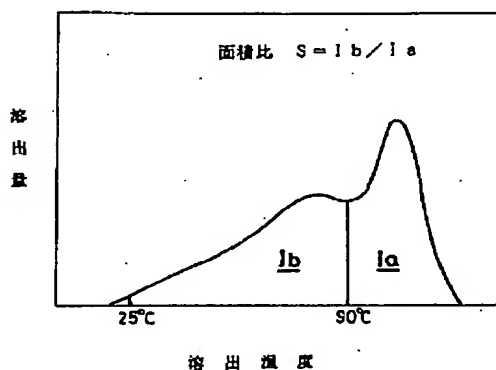
上記の長所を有する結果、各種フィルム、シート、パイプ、中空容器、各種被覆材料、発泡材料等を使用されるが、特に熔融弾性が著しく優れているため、ガソリタンク等の大型中空容器用組成物として有用である。

【図面の簡単な説明】

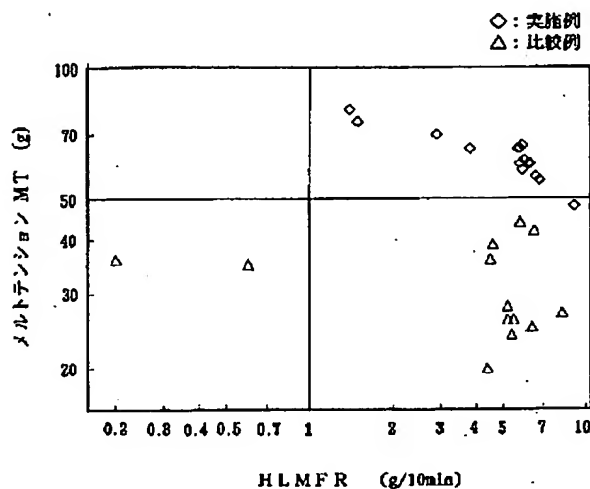
【図1】連続昇温溶出分別法 (TREF) による溶出温度-溶出量の関係を示す図である。

【図2】ハイロードメルトフローレート (HLMFR)-メルトテンションの関係を示す図である。

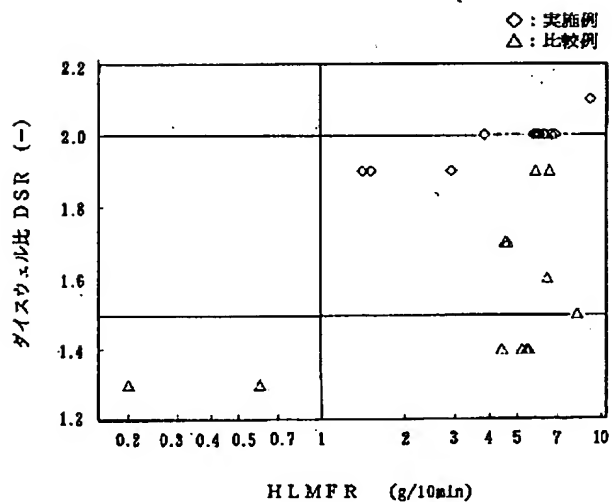
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

